

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—211036

⑤ Int. Cl.³
G 03 C 1/68
5/00

識別記号

庁内整理番号
7267—2H
7267—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月29日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 光重合可能な画像形成用組成物

八幡市西山和気11番地の3

⑯ 特 願 昭58—85625

⑰ 出 願 昭58(1983)5月16日

⑱ 発 明 者 荒木泰彦
尼崎市立花町1丁目19番36号

⑲ 発 明 者 柳沢邦夫

⑲ 発 明 者 松原初
大阪市東淀川区大道南1丁目17
番79号⑲ 出 願 人 積水化学工業株式会社
大阪市北区西天満2丁目4番4
号

明 細 書

発明の名称

光重合可能な画像形成用組成物

特許請求の範囲

1. 高分子材料からなるバインダー、光重合性を有するモノマーもしくはオリゴマー、光重合開始剤、還元型染料及び前記光重合開始剤とは異なる光吸収波長域を有する第Ⅱ族オニウム塩型光活性化剤を含有することを特徴とする光重合可能な画像形成用組成物
2. 第Ⅱ族オニウム塩がトリアリルスルホニウム塩である特許請求の範囲第1項記載の光重合可能な画像形成用組成物

発明の詳細な説明

本発明は光重合可能な画像形成用組成物に関する。

従来より、高分子材料からなるバインダー、光重合性を有するモノマーもしくはオリゴマー、光重合開始剤などからなる組成物を基材面に塗布したものに、陰面等を通して光を当て、光が

当たった部分を重合ないし架橋させて溶剤に対し、不溶化させ、光が当たっていない部分を溶出させることにより基材上に画像を形成しうることが知られており、この原理は版材やプリント配線板の製造に應用されている。

又、上記組成物に例えばロイコ染料等の光発色剤を加えておき、光が当たった部分と当たらない部分とを明確に判別できる様にし、それによつて多重露光等を可能にすることも知られている。

例えば、特公昭48-38403号公報により開示されたものでは、エチレン系モノマーにイミダゾリル二量体及びP-アミノフェニルケトンを加えた組成物に、ロイコ染料を混合しているが、光源として一般に用いられる高圧水銀灯などの紫外線光源を用いて、組成物中に光重合ないしは架橋と同時に染料の発色を行なわせる場合は、染料の存在により、光重合ないしは架橋速度が低下し、そのため露光時間を長くしなければならなくなる欠点を生じる。

これは、光重合開始剤などに吸収される光エネルギーが光重合をいしは架橋と、染料の発色の両方に分割して使用されることに起因するものと推測される。

本発明は上記の如き従来の欠点を解消し、染料の発色のために感度が低下して露光時間が長くなることのない、感光性が良好にして、作業性に優れ、多重露光にも適した画像形成用組成物を提供することを目的としてなされたものである。

即ち、本発明の要旨は高分子材料からなるバインダー、光重合性を有するモノマーもしくはオリゴマー、光重合開始剤、還元型染料及び前記光重合開始剤とは異なる光吸収波長域を有する第Ⅷb族オニウム塩型光活性化剤を含有することを特徴とする光重合可能な画像形成用組成物に存する。

本発明に用いられるバインダーは、高分子材料からなるもので、従来より画像形成用組成物のバインダーとして用いられていたものはいず

-3-

メチロールプロパントリアクリレート（又は^{トリ}メタクリレート）等が、あるいはこれらが更にオリゴマー化したものが挙げられる。

これらの光重合性を有するモノマーもしくは、オリゴマーは、光重合によりバインダーにからみついて不溶化したり、感光基を有するバインダー高分子材料と重合あるいは架橋反応することによって強固な画像形成する。

本発明に用いられる光重合開始剤は、従来から用いられる開始剤が使用できるが、内でもフェニルケトン系の光重合開始剤が好適である。光重合開始剤の具体例としては、ベンゾフェノン、（ $\lambda_{max} = 330 \text{ nm}$ ）（ λ_{max} は光吸収スペクトルの最高ピークの波長を示す）、P、P'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（以下ミヒラーケトンという）（ $\lambda_{max} = 370 \text{ nm}$ ）などのP-アミノフェニルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベン

-5-

ジメチルアミノベンゾフェノン、2-メチル-2-アンスラキノン、2-エチル-2-アンスラキノン、2-tert-ブチル-2-アンスラキノン、2-アミノアンスラキノン等が挙げられ、多くは320～370nmの波長の光エネルギーを吸収して、重合開始剤として作用する。

本発明に用いられる光重合性を有するモノマーもしくはオリゴマーとは、光重合開始剤の存在下において、光の照射により活性化され、重合を開始するものを指し、常圧で100℃以上の沸点を有し、エチレン系末端基を少なくとも1個有しているものが好適に用いられる。具体的には、ペンタエリスリトールアクリレート（又はメタクリレート）、ポリエチレングリコールジアクリレート（又は^ジメタクリレート）、ジエチレングリコールジアクリレート（又は^ジメタクリレート）、トリエチレングリコールジアクリレート（又は^{トリ}メタクリレート）、ポリメチレングリコールジアクリレートなどのポリアルキレングリコールジアクリレート（又は^ジメタクリレート）、トリ

-4-

ジメチルアミノベンゾフェノン、2-メチル-2-アンスラキノン、2-エチル-2-アンスラキノン、2-tert-ブチル-2-アンスラキノン、2-アミノアンスラキノン等が挙げられ、多くは320～370nmの波長の光エネルギーを吸収して、重合開始剤として作用する。

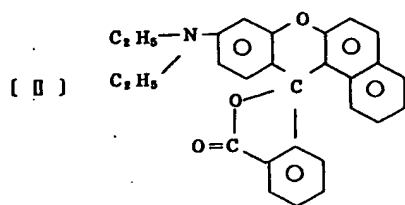
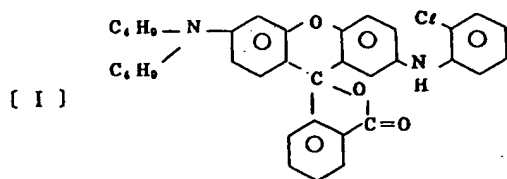
又、これらの光重合開始剤は2種以上を混合して用いることもでき、例えばベンゾフェノンとミヒラーケトンの混合物は吸収する光の波長がずれており、照射光による重合開始効率が改良されて、露光時間がより短縮されるので好適である。

次に、本発明においては、還元型染料及び第Ⅷb族オニウム塩型光活性化剤の組合わせが、光発色剤として用いられる。該光活性化剤は前記光重合開始剤とは異なる光吸収波長域を有するものとされる。

即ち、本発明における還元型染料は第Ⅷb族オニウム塩型光活性化剤により酸化されて発色型となるものであり、具体的には、メチルカブリ

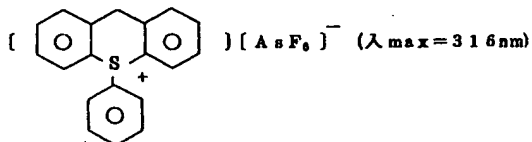
-6-

ルブルー（無色→青）、トルエンブルー（無色→紫）、フェニルアントラニル酸（無色→赤紫）やラクトン型又はラクタム型のトリアリールメタン系染料あるいはラクトン型又はラクタム型のフルオラン系染料、更に具体的にはクリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ローダミンラクタム、次の構造式 I、II で示されるものが挙げられる。



-7-

nm)、ジフェニル-2, 5-ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロアーセネート (入 max = 307 nm)、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムフルオロボーレイト (入 max = 278 nm)、あるいは

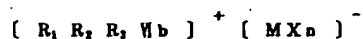


等である。

これらの第Ⅵb族オニウム塩は、前記した光重合開始剤と異なる光吸収波長域を有するものが選択して使用されるが、両者の光吸収波長域の差は一般に、吸収スペクトルの最高のピークを示す波長の差で約20 nm以上なされる。但し、上記光活性化剤及び光重合開始剤の吸収スペクトルの最高のピークの差が10 nmでもよく、逆に分布が共に広い場合は例えば50 nm以上必要であるから、両者は、吸収スペクトルのピークの波長及び分布を考慮して、前光重合開始剤

-9-

本発明において使用される、第Ⅵb族オニウム塩型光活性化剤は、次に示す一般式の化合物を指す。



(式中 R₁, R₂, R₃ はアリール基、Vb は硫黄、セレン、テルルから選ばれる周期律表第Ⅵb族元素、M は遷移金属、希土類元素、ランタノイド類元素、アクチノイド類元素及び B, P, As 等の半金属から選ばれる元素、X はハロゲンであり n は1~6の整数を示す。)

式中の錯陰イオンとしては、BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, SnCl₄⁻, SbCl₄⁻, BiCl₄⁻, AsF₆⁻, GaCl₄⁻ などがある。

これらの第Ⅵb族オニウム塩型光活性化剤の具体例としては、次のものが挙げられる。即ち、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアーセネート (入 max = 298 nm) (入 max は光吸収スペクトルの最高ピークの波長を示す)、トリス(4-トリチロキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアーセネート (入 max = 280

-8-

に主として吸収されて利用される波長の光が、上記光活性化剤を活性化して酸化剤として働かせ、前記還元型染料の発色にも利用されて組成物の重合硬化を実質的に阻害することのない波長域の差があるものとなされるのである。

尚、上記の第Ⅵb族オニウム塩の製造については、J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969年) や J. Org. Chem., 35, 48, 2332 (1970年) によつて詳細に説明されている。

本発明で用いられる第Ⅵb族オニウム塩型光活性化剤は、還元型染料に対する他の光活性化剤とは異なり、気泡が発生したり、室温で長期間保存した時に分解したりする恐れがなく、長期の品質安定性に優れている。

本発明組成物を薄い銅箔を張りつけた銅箔積層板等に積層して用いるに照して、その密着性を改善するために密着促進剤を混合してもよい。又、熱重合禁止剤、可塑剤、難燃化剤等を必要に応じて加わえることができる。

本発明組成物を得るには、上記した高分子材

-10-

料からなるバインダー、光重合性モノマーもしくはオリゴマー、光重合開始剤、還元型染料及び前記光重合開始剤とは異なる光吸収波長域を有する第Ⅱb族オニウム塩型光活性化剤、更に必要があれば密着促進剤等を加わえ合わせて均一に混合すれば良いのであるが、通常は合成樹脂等の基材表面に薄膜を形成して用いられるので、メチルエチルケトンその他の適宜な溶剤に混合して基材等に塗布することが可能な粘度を有し、溶剤の揮発により乾燥させることができる液状組成物とすることが好ましい。

又、上記組成物の成分の量的関係としては、高分子材料からなるバインダー100重量部に対し、光重合性を有するモノマーもしくはオリゴマーが1.0～300重量部、光重合開始剤が0.1～20重量部、還元性染料が0.01～10重量部、第Ⅱb族オニウム塩型光活性化剤が0.001～2重量部を用いるのがよい。

本発明組成物はレリーフ印刷版の作成やフォトレジストの用途の用途に用いられることがで

-11-

更に、本発明組成物における還元型染料及び第Ⅱb族オニウム塩型光活性化剤の組合わせの光発色剤は、露光後短時間で着色像が消えたりすることなく、着色安定性に優れ作業性が改善されるのである。

又、従来においてロイコ染料系の発色剤が用いられた場合には、照射光のエネルギーが組成物の重合ないし架橋と発色の両方に分割されるためと推測されるが、組成物の重合硬化反応速度が低下し、より長時間の露光を要していたのに比べて、本発明組成物においてはこのような欠点がなく、短時間の露光で十分であり、露光作業性にも優れているのである。

[実施例 1]

ポリメチルメタクリレート ($\overline{M_w} = 2.0 \times 10^5$)	60 g
トリメチロールプロパントリアクリレート	33 g
ベンゾフェノン	3.5 g
ミヒラーケトン	1.5 g
クリスタルバイオレットラクトン	1.0 g
トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアーセネイト	0.1 g

-13-

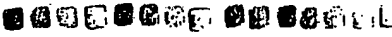
き、通常は透明なシート状の基材上に本発明組成物を溶剤に溶かした溶液を塗布し、乾燥させて必要であればその上に保護膜を形成する。

そして、これをフォトレジスト像等の画像を形成すべき部材、例えば薄い銅箔を張りつけた銅張紙層板の表面に対し、必要であれば保護膜を除去して、熱融着等によつて積層し、その上からネガフィルム等を通じて活性光を照射して露光部分を感光させ、その後必要であれば透明なシート状の基材を剝離し、未露光部分を溶剤等により除去して現像を行い、以後表面の未保護部分(溶剤により本発明組成物の除去された部分)をエッチング、または金属メッキ処理等を行うりやり方で使用される。

そして本発明組成物は、その中に含まれる第Ⅱb族オニウム塩型光活性化剤が還元型染料を光活性化酸化することにより、露光部分が発色するので、露光過程での露光部分と非露光部分の判別が容易であり、多重露光する場合や露光状態を確認する場合に非常に便利である。

-12-

以上の化合物をメチルエチルケトンに溶解し、全量を300gとした溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム支持体に乾燥後の厚みが50 μ mになるように塗布し、被膜を乾燥した後、これを115℃の温度で銅が被覆されたガラス繊維強化エポキシ樹脂板に上記被膜が銅面と接するように積層した。

次に、上記の感光積層板を400W高圧水銀灯から1mの所において、テスト用陰面(21/2階段露光ステップガイド=陰面が透明な状態から次第に濃くなされ $\sqrt{2}$ ずつ21階段に濃くなされている) 及びこれと重ならない様に並べて置かれたプリント配線回路用陰面を介して、真空炉中で90ミリジュール(mj)/cm²の露光を行つた。露光時間は20秒であつた。

露光後、ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体を剝離し、露光層を1.1.1-トリクロロエタン中に浸漬して現像し(未露光部分を除去)乾燥した。テスト用陰面による画像にお

-14-

いては、9段階画像が銅が被覆されたガラス板に強化エポキシ樹脂板に残り、又、プリント配線用画像における解像力は50 μ mであつた。又、上記現像前、未露光部分は無色であり、露光部分は明瞭に紫色に着色され、発色吸光度0.5コントラストが鮮明で露光検査を行うのに十分であつた。更に、この露光後一昼夜放置し、翌日現像後エッチングを行い、更に脱膜してプリント回路を形成したが、脱膜に至る迄露光部分は明瞭な発色が残っており、現像、エッチング、脱膜の状態の検査を行うのに便利であつた。

[実施例 2]

還元型染料としてクリスタルバイオレットラクトンの代りにローダミンラクタム、第Ⅷ族オニウム塩型光活性化剤として、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアーセネイトの代りに、ジフェニル2,5-ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロアーセネイトを用いること以外は実施例1と同様に、テスト用陰画、プリント配線用陰画の現像、プリント配線の形

成を行つた。

その結果は、露光部分の硬化の程度、解像力、発色の程度がいずれも実施例1と同様であることが認められた。

[比較例 1 ~ 4]

下表に示される組成物を用いて、実施例1と同様に露光、現像、プリント回路の形成を行つた。結果は下表に示す通りであつた。

以下空白

-15-

-16-

	比 較 例			
	1	2	3	4
ポリメチルメタクリレート	60g	60	60	60
トリメチロールプロパン トリアクリレート	33g	33	33	33
ベンゾフェノン	3.5g	3.5	3.5	0
ミヒラーケトン	1.5g	1.5	0	3.5
イミダゾリル二量体 注1)	0	1	1	1
ロイコクリスタルバイオレット	0	1	1	1
90mj/cm ² 照射時の 硬化の程度 注2)	9段階	5	2	1
発色吸光度	0	0.3	0.3	0.3
解像力 注3)	50 μ m	200	200<	200<

注1) 2-(0-クロロフェニル)-4,5-ジメトキシフェニルイミダゾリル二量体

注2) 実施例1と同様に、テスト用陰画における画像で光重合で残つた階段紋を提示

注3) 比較例3, 4は200 μ mより大きく解像力が悪いことを示す